

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-229320
(43)Date of publication of application : 22.12.1984

(51)Int.Cl.

B29D 27/00

(21)Application number : 58-090400

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC
KAWAMURA INST OF CHEM RES

(22)Date of filing : 23.05.1983

(72)Inventor : ANAZAWA TAKANORI
ONO YOSHIYUKI

(54) PREPARATION OF HETEROGENEOUS FILM BY MELTING, STRETCHING

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce efficiently heterogeneous film excellent in gas separation capability, gas permeability rate and dynamical characteristics by executing a little noncrystal stretching and heat treatment after forming molten film in quenching conditions, and then stretching the film at a comparatively low temperature.

CONSTITUTION: A hollow thread or a film obtained by melting and extruding thermoplastic crystal polymer on condition that a melting temperature is equal to $T_m W T_m + 200^\circ \text{C}$ (T_m : fusing temperature of crystal) and a draft D_f is shown by $50 \leq D_f \leq 10,000$ is stretched by $3W200\%$ at $T_g - 20WT_g + 50^\circ \text{C}$ (T_g : transition temperature of glass), heat-treated at $T_g W T_m - 10^\circ \text{C}$, then stretched at a temperature $T_g - 50WT_m - 10^\circ \text{C}$ and by a stretching magnification $1.1W5.0$ and then set thermally at a temperature $T_g W T_m$. In this manner heterogeneous film excellent in gas separation capability, gas permeability rate and dynamic characteristics can be produced efficiently.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

④ 特 許 公 報 (B 2)

平2-54377

④ Int. Cl. ³

識別記号

序内整理番号

④ 公告 平成2年(1990)11月21日

C 08 J 9/00
B 01 D 67/00
B 01 D 71/26
B 29 C 55/28
B 29 K 105:04

A 8927-4 F
7824-4 D
7824-4 D
7824-4 D
7446-4 F

発明の数 1 (全12頁)

④ 発明の名称 溶融・延伸法による不均質膜の製造方法

④ 特 願 昭58-90400

④ 公 開 昭59-229320

④ 出 願 昭58(1983)5月23日

④ 昭59(1984)12月22日

④ 発 明 者 穴 沢 孝 典 埼玉県浦和市上木崎2-7-28

④ 発 明 者 小 野 善 之 埼玉県熊谷市錦町2-7-24

④ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

④ 出 願 人 財団法人川村理化学研究所
埼玉県浦和市上木崎二丁目7番8号

④ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

審 査 官 松 井 佳 章

1

2

④ 特許請求の範囲

1 熱可塑性の結晶性重合体から、(イ)膜断面が、直径0.01~50 μ mの細孔から成る多孔質層と、直径30Å(オングストローム)以上の細孔が実質的に存在しない、厚さ0.01~1 μ mの非多孔質層とから成る不均質構造を有し、(ロ)該膜の室温におけるみかけの酸素透過係数が、同じ素材の均質膜の酸素透過係数の5倍以上であり、かつ(ハ)室温における酸素と窒素の分離係数が1.2以上、である不均質膜を製造する方法であつて、重合体を(1)溶融温度が $T_m \sim T_m + 200^\circ\text{C}$ (但し T_m は結晶融解温度)、ドラフトDfが $20 \leq Df \leq 10000$ の条件にて溶融押出し製膜して得た中空糸又はフィルムを(2) $T_g - 20 \sim T_g + 50^\circ\text{C}$ (但し T_g はガラス転移温度)にて元の長さの3~200%延伸した後(3) $T_g \sim T_m - 10^\circ\text{C}$ の温度で延伸倍率1.1~5.0に延伸し、次いで(4) $T_g \sim T_m$ の温度で熱固定する事の特徴とする、不均質膜の製造方法。

2 熱可塑性の結晶性重合体か、到達結晶化度が30%以上の重合体である、特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3 重合体が、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリプロピレン、ポリエチレン、又はポリオキシメチレンである、特許請求の範囲第1または2項記載の製造方法。

4 不均質膜の片面表面(該膜が中空糸状の場合には、外表面もしくは内表面)が実質的に非多孔質な層である、特許請求の範囲第1、2または3項記載の製造方法。

5 不均質膜の両側表面が共に実質的に非多孔質な層である、特許請求の範囲第1、2または3項記載の製造方法。

6 不均質膜の多孔質層における個々の空隙細胞が、膜の一方の表面には開いているか、同一の空隙細胞が膜の両側表面には、連通孔として開いておらず、膜を透過する気体は1以上の非多孔質層を透過するような構造を持つ、特許請求の範囲第1、2または3項記載の製造方法。

7 溶融押出し製膜か、外径が5 μ m~1mm、膜厚が1~300 μ mの中空糸の溶融紡糸である、特許請求の範囲第1~6項のいずれかに記載の製造方法。

8 溶融押出し製膜か、厚さ1~300 μ mのフィル

μの溶融押出し製膜である、特許請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の製造方法。

9 溶融押出し製膜がインフレーションによる、厚さ1～300μmの膜状平膜製膜である、特許請求の範囲第8項記載の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、溶融成形法により形成した、気体隔壁分離に供するに適する新規な不均質膜の製造方法に関するものであり、その目的は、気体分離能、気体透過速度ならびに力学的特性に優れた不均質膜を従来の煩雑で非効率な製造方法とは全く異なつた方法により、能率良く生産する方法を提供することにある。

気体、水、溶液等の分離・精製・回収に気体選択透過膜や逆浸透膜、膜外濾過膜を用いる、所謂、膜分離法は、省エネルギー効果が大きく、熱による物質の変性が生じない等の理由から、近年益々、各分野で使用されるようになってきた。気体の膜分離法の原理は、特定気体を先ず膜表面で選択的に吸着・吸着・溶解させた後に、膜の反対側表面まで膜中を拡散し、反対側表面で脱着・膜脱解させることである。(例えば仲川勤：「高圧ガス」189、471(1981)に記載されている。)従つて、分離の能率を向上するには、膜中の拡散に要する時間を短縮させること即ち、分離膜を薄くする事が、高性能な気体分離膜を製造する上での課題となる。これを目的として、これまでも多くの提案がなされてきた。特に、ローブ(Loeb)らが、アセチルセルロースを膜素材とした逆浸透膜として、緻密層(スキン層)と多孔質層(スポンジ層)から成る不均質膜、所謂ローブ膜を提案(米国特許第3133132号)したことは、薄い分離層(活性層)と高い機械的強度(自己保持能)を持った膜の実現としてその後の膜分離法の発展に大きく貢献した。その後、膜素材として、セルロース、セルロースアセテート、芳香族ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリサルホン、その他多くの素材が提案され、他方、膜形態もフィルム状以外に、膜面積を多くするためにチューブ状、中空糸状にする提案がなされており枚挙にいとまがない。

しかし、ここで、従来の不均質膜の製造法を省みるに、これらに共通する方法は、いずれも、溶

媒を用いて湿式成膜するが、半乾式湿式成膜するかのいつれかであつた。これらの製造方法の基本的な特徴は、重合体の溶液(ドロップ)をフィルム又は中空糸状に押し出し、非溶媒中に浸漬して溶媒交換に伴う重合体の相分離(凝固)によって、多孔質膜を形成するところとあり、相分離の手段として、今日ではこの他に温度を下げる方法や、ドロップ液に予め高沸点の非溶媒を混入しておき、溶媒の蒸発散去により重合体が相分離する方法等様々なバリエーションが報告されている。また多孔質膜の表面に緻密層を作る方法としては、相分離を生ぜしめる前に表面のみ乾燥させて緻密層や非多孔質層を作る事により不均質膜とする方法等が知られている。このように、これらの方法は、有機又は無機の溶媒を用いるために、(1)工程、装置が煩雑である、(2)溶媒を回収、精製する必要がある、(3)膜中の残留溶媒を除去しなければならない、(4)防爆、健康管理等の公害対策が必要である、(5)生産性が低い(生産速度が遅い)、(6)表面緻密層の厚さを0.1μm以下にするのは相当困難である、等の共通の欠点を持つていた。

また、最近、不均質膜と同じ発想から、例えば、特開昭53-86684号公報に開示されているように、連通孔の多孔質膜を支持体として、その上に厚さ0.01～0.1μm程度の非多孔性の超薄膜をコーティングした、所謂複合膜が提案されている。しかしながらこの方法は、多孔性支持体膜の製造工程と、それへの薄膜のコーティング工程は別のものであるため、両工程を連続化しにくく、前記の湿式法か半乾式湿式法よりもさらに工程的に煩雑である。また中空糸状の場合は、多数本のマルチフィラメントを同時にコーティングして、各中空糸に均一厚さの薄膜を形成することは、相当困難である。

以上の如く、従来の不均質膜又は複合膜とその製造方法には多くの欠点があつた。本発明者らは、透過性能と、力学的特性にすぐれた不均質膜を能率よく製造する方法として、溶媒を使用せず、生産性の高い溶融成形法で不均質膜が形成できれば、多くのメリットが得られると考え、膜素材として、熱可塑性の結晶化能を有する重合体を溶融成形、熱処理、延伸等を組み合わせて処理し、所謂、ラメラ構造の高次構造物を形成し、それを延伸する事によって膜内部に気体透過抵抗の

少ない空隙を持った不均質膜を形成するという、これまでとは全く異なる方法について検討した(以後、断わらない限り、このような方法を溶融・延伸法と称することにする。)

上述に類似の原理に基づく溶融・延伸法による連通孔の不均質膜と、その製造法に関しては、既に、ポリプロピレン、ポリエチレンの多孔質フィルムについては特公昭46-40119号、特公昭50-2176号等の明細書に開示され、ポリプロピレンの多孔質中空系については、特開昭52-15627号、特開昭53-38715号に開示され、ポリエチレンの多孔質中空系については、特開昭57-42919号、特開昭57-66114号に開示され、ポリアミドの多孔質フィルムについては特開昭53-143671号に、ポリアミド及びポリエステル多孔質中空系は USP3513110に開示されている。

以上に例示した溶融・延伸法による多孔質膜の共通の特徴は、いずれの膜も、細孔が膜を貫通している、所謂連通孔の多孔質膜であるという点である。さらに、これらの膜はいずれも、膜の厚み方向に一樣に細孔が分布している、所謂等方性膜であるという点で共通している。

また、これらの膜の製造方法の共通の特徴は、膜を貫通する連通孔を生成させる事を目的とし、そのために欠陥の少ない積層ラメラ結晶を発達させるために(これは弾性回復率で規定している。例えば特公昭46-40119号)いずれも、全て、熱可塑性結晶性重合体を比較的低温、高ドラフト、急冷気味に溶融成形(紡糸、押出、インフレーション)した後、必要ならば熱処理して積層ラメラ結晶を一層完全に発達させ、然る後に、冷延伸気味に延伸して連通孔を発生させ、熱固定する事である。

本発明者らは、溶融・延伸法について各工程で生成する高分子重合体の微細構造と、各工程での加工因子との関係について詳細に検討したところ驚くべき事に、急冷条件による溶融成膜の後、わずかの非晶延伸を加え、熱処理をほどこした後、冷延伸気味に延伸し、熱固定する事によって単なる等方性多孔質膜ではなく、多孔質膜の表面に実質的に細孔を有しない非多孔質の薄膜層を形成した、所謂不均質膜を製造する事が可能である事を見出した。

従来、ローテ膜のように、湿式法又は半乾式湿

式法でしか得られなかつた不均質膜を、溶融延伸法で一挙に形成できる事は画期的なことであり、本発明者らは各工程についてさらに鋭気検討を進めた結果、気体分離に優れた性能を持つ不均質膜の製造方法に関し結論に至つたので、ここに提案するものである。即ち本発明は、先ず第1に、熱可塑性の結晶性重合体から、(I)膜断面が、直径0.01~50 μ mの細孔から成る多孔質層と、直径30 μ m(オングストローム)以上の細孔が実質的に存在しない、厚さ0.01~1 μ mの非多孔質層とから成る不均質構造を有し、同該膜の室温におけるみかけの酸素透過係数が、同じ素材の均質膜の酸素透過係数の5倍以上であり、かつ室温における酸素と素素の分離係数が1.2以上である不均質膜を製造する方法であつて、重合体を(1)溶融温度が $T_m \sim T_m + 200^\circ\text{C}$ (但し T_m は結晶溶解温度)、ドラフトDfが $0.5 \leq Df \leq 10000$ の条件にて溶融押出し製膜して得た中空系又はフィルムを(2) $T_g - 20 \sim T_g + 50^\circ\text{C}$ (但し T_g はガラス転移温度)にて3~200%延伸した後、(3) $T_g \sim T_m - 10^\circ\text{C}$ で熱処理を行ない、その後、(4) $T_g - 50 \sim T_m - 10^\circ\text{C}$ の温度、延伸倍率1.1~5.0で延伸し、次いで(5) $T_g \sim T_m$ の温度で熱固定する事を特徴とする、不均質膜の製造方法を提供するものである。

ここで云う「みかけの透過係数」とは、一般に不均質膜における非多孔質膜層の厚さの確認が困難であるため、不均質膜全体(非多孔質層+多孔質層)の厚みを膜厚とみなして算出した透過係数の事である。

以下本発明をさらに詳しく説明する。

先ず、本発明の製造方法によつて製造される不均質膜について説明すると、本発明により得られる不均質膜の構造は旧来云われている所の半連通孔膜あるいは独立気泡膜に分類されるものであり、製造条件によりその構造を作り分ける事ができる。即ち、典型的な例を挙げると(A)連通孔である多孔質層の両側表面に、細孔を有しない薄膜層が形成された不均質膜、(B)連通孔である多孔質層の片側表面(膜が中空系膜の場合には外側表面又は内側表面)に細孔を有しない薄膜層が形成された不均質膜、(C)連通孔の多孔質層における個々の細孔が、膜のどちらか一方の表面に開いていて、反対側表面は緻密な薄膜で蔽われている半連通孔であるため、該膜を透過する気体は、一回以上非

多孔薄膜を透過するような構造を持つ不均質膜、等である。膜の不均質構造や表面薄膜の存在は走査型電子顕微鏡 (SEM) による膜表面及び膜断面の観察により、直接確認する事ができる。

本発明による不均質膜のさらに微細なモルホロジー的構造や不均質構造の生成の理由については確たる事は不明であるが、以下のように推定される。本不均質膜に於ける内部の多孔質層については例えば特公昭46-40119号において述べられているような、連通孔の多孔質膜を形成するための原理と類似の原理に基くものと思われる。

即ち、熱可塑性の結晶性重合体を適度の応力下で適度の温度勾配を持たせて溶融押出し製膜する事により、膜の引取方向とは直角に積層ラメラ結晶の核が生成する。得られた膜を非晶延伸によって配向度を上げ、熱処理することによって、積層ラメラ結晶を発達させ、その後延伸すると積層ラメラ結晶間に該層を貫通するような空隙が生じる。これを熱固定すると、応力を解いても生成した細孔が再び閉じる事なく固定される、というものである。一方、表面非多孔質・薄膜層についても分子論的、モルホロジー的な構造については、現在のところ明らかでは無いが、製造上の特徴等から推定するに、膜内部よりも高い配向状態から結晶化させる事により生成した繊維構造を持った微細な配向結晶を形成しているものと考えられる。

勿論、本発明は、これらの生成機構の理論的推定によって限定されるもので無い事は云うまでもない。

本発明の不均質膜の構造の典型的な例を先に述べたが、本発明による製造方法で実際に製造される場合には、上記(A)、(B)、(C)構造の混合体、あるいは、上記の構造が大部分を占めるものの、他の種々の構造との混合体となる場合が多い。例えば多孔質層が完全な連通孔とならず、独立気泡部分が生成する場合や、非多孔質表面薄膜にピンホールが生じる場合等である。これらの、構造上の欠陥は走査型電子顕微鏡の観察のみによっては見出し難い場合があるが気体透過の実験により透過速度（又はみかけの透過係数）と分離係数を測定する事によって、不均質膜の構造上の欠陥の有無と程度を明確に判定する事ができる。

ところで、高分子重合体の非晶もしくは球晶の

発達したフィルム等をTg以下で延伸すると、条件により内部に微小な空隙（オイド）が発生する事は周知の事実である。そして、このボイドは所謂独立気泡である事が知られている。しかしながらフィルム又は中空糸に、従来知られている様な方法でボイドを発生させ、気体を透過させると、気体透過速度はむしろ減少する場合が多く、増加してもせいぜい3倍程度に向上するに止まる。これは、ボイドが発生する様な条件では、結晶の微結晶化と再配列が生じ、気体の透過が妨げられる為と考えられる。

本発明の不均質膜は、上記のような所謂ボイドの生成した独立気泡膜とは結晶構造等のモルホロジー的にも、気体透過性能の面でも全く異なるものである。

高分子（重合体）膜による気体分離（濃縮も含む）は、膜に存在する細孔の大きさの違いによって、次の様な異なる原理に基づくと考えられている。即ち、(1)膜に約30Å以上の細孔が存在しない場合には「溶解・拡散流れ」により透過し、気体の透過係数Po(単位はcm³ (STP)・cm/cm²・sec・cmHg) は各々の気体について、重合体に個有の値となり、透過速度R=Po/L(単位は、cm³ (STP)/cm²・sec・cmHg, Lは膜厚; 単位はcm) は膜を薄くするほど大となる。また例えば酸素と窒素に関する分離係数 $\alpha(O_2/N_2) = Po(O_2)/Po(N_2)$ ($Po(O_2)$, $Po(N_2)$ はそれぞれ酸素、窒素の透過係数) も又、重合体の個有の値となり、膜厚にかかわらず一定となる。また、 $\alpha(O_2/N_2)$ は現在知られている全ての汎用高分子について1以上であり、通常は2~15の値を持つ。即ち、細孔の無い高分子重合体膜に空気を透過させれば酸素が富化される。(2)気体が、膜に存在する直径約30Å~平均自由行程（通常約0.1μm）の細孔を通過して透過する場合は「クヌーセン流れ」が主体となり、分離係数（みかけの透過係数の比）は気体の分子量の比の平方根に逆比例する。即ち $\alpha(O_2/N_2) = \sqrt{28/32} = 0.935$ となり、透過空気は酸素貧化空気となる。(3)膜を貫通する細孔の直径が平均自由行程より大の場合には「ポアズイユ流れ」と呼ばれ、 $\alpha(O_2/N_2) = 1$ となつて透過空気の組成には変化が無い。

膜厚方向に多孔質層と非多孔質層とから成る不均質膜を気体が透過する場合には、非多孔質膜層

の透過が律速段階となり、透過速度や分離係数は、実際上非多孔薄膜層による「溶解・拡散流れ」によって決定される。

不均質膜の気体透過性能を決定する非多孔薄膜層の膜厚 l は直接測定する事は通常困難であるので、透過速度 R 又は、 R に不均質膜の見かけの膜厚（非多孔質層+多孔質層）を掛けて得た「みかけの透過係数」 P （単位は透過係数と同じ。以下この単位で統一する）の大小で膜の透過性能が比較される。みかけの透過係数もまた非多孔薄膜層が薄いほど大きな値になる。

非多孔薄膜層の厚さは、次に述べるようなビンホールが存在する場合であっても、酸素及び窒素の透過係数及びみかけの透過係数の測定値を用い、次式により見積る事ができる。

$$L = \frac{\alpha'(\alpha - \beta)}{\alpha(\alpha - \beta)} \times \frac{Po(O_2)}{P(O_2)} \times Lt \times \frac{A}{N}$$

但し

$$\alpha = \frac{Po(O_2)}{Po(N_2)} : \text{均質膜の分離係数}$$

$$\alpha' = \frac{P(O_2)}{P(N_2)} : \text{不均質膜の分離係数（測定値）}$$

$$\beta = 0.935 : \text{クヌーセン流れの分離係数}$$

$$Po(O_2) : \text{酸素透過係数}$$

$$P(O_2) : \text{みかけの酸素透過係数（測定値）}$$

$$Lt : \text{不均質膜のみかけの膜厚（単位は任意）}$$

$$A : \text{不均質膜の（みかけの）表面積に占める非}$$

$$\text{多孔薄膜部分の存在割合}$$

$$N : \text{気体が透過する非多孔層の数}$$

$$L : \text{不均質膜における非多孔層の厚み}$$

$$(\text{層が複数層ある場合には一層あたり})$$

$$(\text{単位は} Lt \text{と同じ})$$

本発明により製造される膜はみかけの酸素の透過係数が均質膜の酸素透過係数の5倍以上のものである。即ち非多孔薄膜層にビンホールが無いとすれば、その厚さはみかけの膜厚の1/5以下のものであり、最も薄い場合には約100Åにする事ができる（但、この場合ビンホールが多少発生する）。

ビンホールが生じると、ビンホールをクヌーセン流れ又はガズイム流れで通過する部分に加わり、みかけの透過係数は向上するものの、同時に分離係数が低下するから、分離係数の測定により、ビンホールの有無を知る事ができる。本発明

では分離係数が1.2以上で、その素材の本来的な分離係数の値（ビンホールが無い場合の値）までの分離能を持つ膜を提供する事ができる。

酸素/窒素の分離係数 $\alpha(O_2/N_2)$ が1.2に満たない場合は、多数のビンホール（連通細孔等）が非多孔層に生成し、ここを通過して膜を透過する割合が、非多孔薄膜層を溶解・拡散によって透過する部分に対して無視できない量に達している事を示しており、分離係数1.2以下では性能的にも実用に供し得ない。

以上から判る様に、高い分離係数を実現しようとすれば、膜を貫通した直径約30Å以上の細孔（ビンホール）の発生は極力抑制すべきである。この意味で溶解・延伸法による連通多孔質膜の製造とは、その目的が全く異なる。又気体分離装置を低価、コンパクトにする為、透過速度を上げようとするれば分離に寄与する非多孔薄膜層（気体分離の活性層）を薄くし、かつ内部の多孔質層をできるだけ完全な連通孔として、独立気泡の発生を抑える事が必要となる。即ち溶解延伸法によって、良好な気体分離性能を持った不均質膜を製造する。本発明の技術的なポイントの第一点は、各工程の条件を最適にする事によって、非多孔層のビンホールを抑制しつつ非多孔層を薄くする事である。

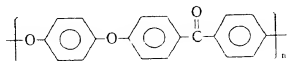
ポイントの第二点は、多孔質層に、気体透過抵抗の小さな連通細孔を形成させる事である。

本発明の不均質膜において多孔質層（スポンジ層）における細孔の孔径は0.01~50 μm が適当であり、0.1~1 μm がさらに好ましい。孔径が0.01 μm 以下では多孔質層の空孔率を大きくする事が困難であり、また細孔を通過する気体透過抵抗が大となり、高い透過速度を持つ不均質膜が得られない。孔径が50 μm 以上になると、スポンジ層の表面に形成された非多孔質の薄膜が破れ易くなり、不均質膜にビンホールが多発し、分離能の優れた不均質膜を得る事が困難となる。

また本発明の不均質膜において、非多孔薄膜層の厚さは0.01~1 μm が適当である。厚さ0.01 μm 以下にすると薄膜にビンホールが多発し、分離能の優れた不均質膜が得られないし、厚さが1 μm 以上では透過速度（又はみかけの透過速度係数）が低くなり気体分離膜の用に供するには、性能的に不十分となる。

本発明の不均質膜の形状は、使用目的に応じて任意に選ぶ事ができる。例えば中空糸、チューブラー、平膜の形態にする事が可能である。中空糸(チューブラーも含む)の外径は $5\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ が適当であり、 $30 \sim 200\mu\text{m}$ がより好ましい。外径 $5\mu\text{m}$ 以下あるいは 1mm 以上の中空糸状の不均質膜を製造する事も可能であるが、製造コスト、膜性能等に於て劣つたものとなり、メリットが無い。膜厚は $1 \sim 300\mu\text{m}$ が適当である。 $1\mu\text{m}$ 以下では力学的強度が得にくく、 $300\mu\text{m}$ 以上ではみかけの透過係数の低下を招く。膜厚に關して、平膜(フィルム)の場合も同様である。

本発明で用いる膜素材は、到達結晶化度30%以上の熱可塑性の結晶性重合体であり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-3-メチルペンテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1等のポリオレフィン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレートなどのビニル重合体、ポリ弗化ビニリデン、ポリ弗化ビニルエチレン/四弗化エチレン共重合体などの弗素系重合体、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12などのポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2、6-ナフタレートなどのポリエステル、ポリ-4、4'-ジオキシジフェニル-2,2'-プロパンカーボネートなどのポリカーボネート、ポリオキシメチレン、ポリメチレンスルフィドなどのポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリフエニレンオキシド、ポリフエニレンスルフィドなどのポリフエニレンカルコゲンナイド、



の構造をもつポリエーテルエーテルケトン(PEEK)等である。

また、これらの重合体相互のブレンド、共重合体で、到達結晶化度が30%以上のものや、上記重合体を70%以上含有する組成物も本発明に用いる事ができる。

膜素材は、目的とする分離気体の種類や、耐熱性等の要求性能に応じて、適当なものを選ぶ事ができるが酸素富化空気の製造を目的とする場合には、優れた酸素透過係数と分離係数、高い到達

結晶化度と結晶化速度に基づき製造の容易さ等の特徴を持つ、ポリ-4-メチルペンテン-1が最も好ましい重合体である。

次に本発明の製造方法について述べると、溶融成形(中空糸の溶融紡糸、フィルムの溶融押出し等)の温度は、重合体の融点 T_m より高く、融点を 200°C 以上越えない事が好ましい。好適な成形温度は、重合体の分子量、結晶化速度、冷却条件、紡糸速度やドラフトによって異なり、一般的に言って、結晶化速度の遅い重合体や低分子量の重合体を用いる場合、紡糸速度やドラフトが比較的小さい場合等には低い温度が好ましい。融点より 200°C 以上高い温度では、気体の透過速度の大きな膜を得る事は困難である。

押出速度、引取速度は、即ちドラフトは $20 \sim 10000$ が好ましい。高分子量の重合体の場合には、 $20 \sim 200$ の比較的低いドラフトが適当であるが、一般的には 100 以上が好ましい。ドラフトが 10000 以上では気体透過速度の大きな不均一膜を得る事は困難である。

押出し速度は、比較的任意に選択できる。遅過ぎ、あるいは速過ぎる条件では糸切れが生じ易くなるが、装置的な要求に合わせて決定できる。

中空糸紡糸用ノズルは、円環型、馬蹄型、ブリッジ型等の通常の中空糸紡糸用ノズルを用いる事ができる。フィルム押出用ダイはTダイやインフレーション用の円環状ダイ等、通常用いられるフィルム、シート用ダイを用いる事ができる。

中空糸の外径は、ノズル寸法やドラフト等によって $5\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ に設定する事が好ましい。 $5\mu\text{m}$ 以下および 1mm 以上では透過速度の大きな不均質膜を得る事が困難となる。中空糸又はフィルムの膜厚も、同様にして $1 \sim 300\mu\text{m}$ に設定する事が好ましい。この範囲外では良好な不均質膜が生成しにくく、気体透過速度が小さくなる。

本発明により製造された不均質膜を気体分離膜として用いる場合には、フィルム(平膜)状より、表面積の大きくとれる中空糸が有利であり、その外径は $20 \sim 100\mu\text{m}$ 、内径は $5 \sim 70\mu\text{m}$ がより好ましい。

押出された中空糸又はフィルムは送風等によって急冷する事が好ましい。急冷を行なわなくとも、気体分離能を有する不均質膜を得る事が出来るが、気体透過速度及び分離係数において劣つた

ものとなる。勿論、冷却条件は用いる重合体によって異なり、ポリエチレンテレフタレート等の結晶化速度の違い重合体の場合には、紡糸の周囲温度も約100°Cに保温し、冷却風の無風条件であっても、結晶が発達するには十分急冷されていると云える。急冷の方法としては送風の他、チルロールや水（又は油）による冷却等通常の冷却方法を用いる事ができる。冷却温度は、重合体の結晶化速度にもよるが、一般的には $T_g - 50 \sim T_m - 50$ °Cが好ましい。

不均質膜の多孔質層における細孔の孔径は、主として溶融成膜条件によって決定される。即ち中空糸の溶融紡糸又はフィルムの溶融押出し時に、押出された中空糸やフィルムにかかる応力が大きいほど小さな孔径の細孔となる。大きな応力は、大きなドラフト、低い溶融温度、高分子量の重合体、急速な冷却、そして速い紡糸（又はフィルム押出し）速度によってもたらされる。多孔質層の孔径はまた後の工程における非晶延伸倍率及び冷延伸倍率によっても影響される。

溶融紡糸又は溶融押出しによって得られた中空糸又はフィルムは、 $T_g - 20 \sim T_g + 50$ °Cにて3～200%延伸を行なう（この処理を非晶延伸と呼ぶ事にする。）この工程は溶融・延伸法による連通多孔質膜の製造に於ては実施されない。本発明に特徴的な操作である。前記の溶融製膜条件では非晶延伸を行なわないと多孔質層にピンホールが多発し、溶解・拡散原理に基づく気体分離能は発現しにくい。また非晶延伸の延伸倍率が過大であれば、多孔質層に、気体透過抵抗の小さな連通細孔が生じにくくなる。延伸温度が $T_g - 20$ °C以下だと均一な延伸が困難であると共に、良好な多孔質層が発現しにくく、 $T_g + 50$ °C以上だと本工程において結晶化が進行し、これまた良好な多孔質層が得にくくなる。延伸倍率は延伸温度や重合体の分子量によって最適値が異なり、緩和の速い低分子量重合体を高温で延伸する場合には延伸倍率を大きくとそのが好ましい。

本発明においては、一見したところ、例えば湿式法による不均質膜の製造におけるような、不均質構造を形成するための積極的な工程を導入してはいたにもかかわらず、多孔質層の表面に非多孔質膜層が形成された不均質膜を製造し得る事は驚くべき事である。その理由については、現在のと

ころ明らかではないが、次の様に考えられる。即ち、熱処理によって重合体を結晶化させる場合、熱処理前の配向の程度によって、生成する結晶の形態が異なり、配向の程度が小さければ球晶か、中程度の配向状態であれば積層ラメラ結晶か、そして高配向状態からは繊維にみられるような高配向の微結晶が生長する事が知られている。中空糸の溶融紡糸又はフィルムの溶融押出しを高ドラフト条件で行なうと、冷却され低温となった膜表面は、緩和しにくい分だけ膜内部に比べて高い配向状態になっていると考えられる。これに非晶延伸を加えてさらに配向させる事によって、表面のみ、積層ラメラ結晶と高配向微結晶とを振り分ける配向度のしきい値を越えさせる事によって、非多孔層と多孔質層からなる不均質構造が形成されるものと推定される。また、溶融押出し製膜を高ドラフト、弱冷却の条件で行なうと、適当な条件においては、非晶延伸を加えなくても上記の不均質構造が発現する。これは、積極的に非晶延伸操作を行なっていないものの、押出し製膜工程において實際上、非晶延伸されているからであると説明される。即ち、弱い冷却によつては、押出された膜は T_g 以下にまで冷却されないため、高ドラフトに基づく応力によって引続き延伸されるからである。これは急冷操作によって一挙に T_g 付近にまで冷却すると、非晶延伸無しでは不均質構造が発見しにくい事によつても支持される。

勿論以上の説明は、不均質構造が形成される理由についての現時点での理論的考察であつて、本発明はこれに拘束されるもので無い事は云うまでも無い。

非晶延伸処理を行なう本発明の製造方法は、上記の非晶延伸を加えないで、溶融製膜時の冷却状態をコントロールする事によつて不均質膜を製造する方法に比べて次の点で有利である。即ち、第一に、気体透過速度や分離係数において、より優れた不均質膜を製造する事ができる。これは溶融紡糸又は溶融フィルム押出し等の製膜工程と非晶延伸工程を分ける事によつて、各々の工程の加工条件を、目的に最も適した条件に設定できるためである。

第二に製品の均一性、再現性が増し、工業的に有利である。これは、製膜工程において微妙な冷却条件の差や溶融温度のゆらきの影響を受けにく

い条件に設定できるためである。また製膜条件の誤差を、続く非晶延伸工程で補正する事も可能となる。

非晶延伸された中空糸又はフィルムは、緊張を解かずに引続いて熱処理を行なう。熱処理温度は $T_g \sim T_m - 10^\circ\text{C}$ が好ましい。また熱処理は定長条件下で行なうのが望ましいが、弛緩率（又は緊張率）0.7～1.5にて、連続的に熱処理しても良い。無緊張下での熱処理は、透過速度の大きな膜を得るには好ましくない。熱処理を高温・長時間の条件で十分行ない過ぎると、非多孔質層にピンホール（連通細孔）が多く発生するので好ましくない。これは膜表面の高配向部分から膜内部の積層ラメラ結晶へ分子鎖が取込まれる事により、表面薄膜が消失するためと考えられる。

熱処理の方法としては加熱ローラー、熱風炉、赤外線炉等、通常用いられる加熱方式を採用できる。また乾燥方式だけでなく、スチームや湿式加熱であつてもさしつかえない。熱処理を行なつた中空糸（又はフィルム）はかなりの大きな弾性回復率（ $\approx 100 \times \text{回復量} / \text{変形量}$ ）を示す。本発明の不均質膜製造条件では、この値は通常20～70%（室温、50%延伸時）である。

熱処理した中空糸もしくはフィルムは、延伸することによつて、膜内部に空隙を発生させ、スポンジ層を形成させる（この工程を冷延伸工程と呼ぶことにする）。冷延伸温度は低過ぎると表面薄膜層が破れ、ピンホールが生じるから $T_g - 50^\circ\text{C} \sim T_m - 10^\circ\text{C}$ が好ましい。さらに、気体透過速度を増す為に、冷延伸に引続いて、緊張を緩めることなく、冷延伸温度より高く $T_m - 10^\circ\text{C}$ 以下の温度で延伸を行つても良い（この工程を熱延伸工程と呼ぶことにする）。延伸倍率DRは冷延伸と熱延伸を合わせて1.1～5.0が適当である。小さ過ぎると内部スポンジ層の空隙が十分開かず、また大き過ぎると表面薄膜が破断し、ピンホールになると共に、内部スポンジ層も構造の破壊により気体透過しにくくなり気体分離性能の劣る膜となる。

冷・熱延伸は自由巾一軸延伸でも、一定巾一軸延伸でも良いし、中空糸又はフィルムをローラーにより連続的に延伸でも良い。延伸温度が T_g 付近以下の低温においては、延伸速度が速過ぎると、非多孔層にピンホールが多く発生する。一般には延伸速度は0.1～300%/秒が好ましい。

また連続延伸に於ては延伸区間を短かくする、直径の小さなローラーを用いる延伸ローを使用する等の方法により、延伸点を固定、または延伸範囲を狭くする事が、製品の均一化の点で有利である。

内部スポンジ層（多孔質層）における細孔の孔径は、膜表面をイオンエツチングする事により表面薄膜を除去した後、走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察するか、試料を液体窒素温度で延伸方向に平行又は斜めに切断し、その断面をSEM観察する事によつて判定する事ができる。本発明の製造方法では細孔の短孔径が0.01～50 μm になる様に設定する事が好ましい。孔径の調節は紡糸（又は押出し）時の応力条件の他、非晶延伸の延伸倍率及び冷及び熱延伸倍率によつて、コントロールする事ができる。非晶延伸倍率は大きいほど、冷・熱延伸倍率は小さいほど、多孔質の孔径は小さくなる。

冷・熱延伸によつては、中空糸又はフィルムの断面面積はほとんど低下しない。従つて見かけ密度が低下する事になる。これは膜内部に空隙が生じ、多孔質が形成された事を示している。また、同時に冷・熱延伸により、試料が白色化する事が肉眼で観察される事実も、SEMによる表面観察によつては細孔が観察されなくても、膜内部にはサブミクロン～ミクロンオーダーの空隙が生成している事を示している。

冷・熱延伸により生じた細孔が、応力を解いても固定されるように、熱固定を行なう事が好ましい。熱固定温度は冷一及び熱延伸の温度以上である事が必要である。熱固定時間は1秒以上緊張下で行なう事が望ましい。熱延伸を行なつた場合には、熱固定は必ずしも必要でないし、この場合は無緊張下で熱固定を行なつても性能上の劣下は僅少である。また冷延伸のみ行ない、熱延伸を行なわない場合でも、中空糸又はフィルムを緊張状態を用に供する場合には熱固定を省略する事ができる。

以上の様な工程によつて、気体分離性能に優れた不均質膜を得る事ができる。上に述べた製造方法の説明は中空糸及びフィルムについて行なつたが、これはそれらから代表的な膜形態であるからであり、本発明の製造方法がこれによつて限定的に解釈されるべきもので無い事は明白である。例え

は、フィルムがインフレーションによる膨張半膜であつても(この場合はフィルムを二枚一度に処理する事になる)、中空系が内層以外の異相断面系であつても本発明の工程は全く同様である。

また本発明の不均一膜製造方法は、工業的には連続法で製造するのが有利である事は論をまたない。

本発明により製造される不均質膜は、次の様な用途に用いる事ができる。

二種以上の気体の混合物から、隔膜分離法によつて、選ばれた気体を分離(濃縮も含む)しようとする場合、分離装置の性能として、好ましい気体選択法、良好な濃縮率、高い透過速度等が要求されるが、これらの性能は大部分、分離膜の性能によつて決定される。本発明の不均質膜は、気体の分離膜として良好な性能を持つものである。気体分離の選択性は分離係数 α で表わす事ができ(三種以上の混合ガスから一種以上気体を選択分離する場合も同じである)、この値は非多孔薄膜透過による溶解・拡散流れのメカニズムに従う限り、即ち細孔透過による分離で無い限り、基本的に膜厚には影響されず、素材の高分子重合体に個々の値となる。但し、素材の重合体の立体規則性(タクティシティー)や、結晶化度、それに結晶の種類・寸法・配列の様子といったモルホロジー的な違いによつても多少変化するようにである。

従つて、本発明の不均質膜は、使用目的の系(混合気体の種類や混合比と分離(濃縮もしくは除去)対象となる気体の種類等)に適する素材(重合体)を選んで製造する事ができる。

本発明の不均質膜を用いる事のできる気体分離の系としては、例えば空気から酸素富化空気の製造、燃焼廃ガスからの CO 、 H_2 の回収、廃ガスからのアンモニアの回収、廃ガスからの NO_x 、 SO_2 の除去、 CO/O_2 の分離、 H_2/CO の分離、 H_2/O_2 の分離、 He 等の不活性気体の分離回収、メタン/エタン等の分離等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の膜はまた、液体に溶解した気体の選択的除去、混合気体中の、選ばれた気体の液体への選択的溶解、混合液体からの、選ばれた液体の分離(所謂、液-液分離)等、非多孔薄膜の透過によつて実現される分離、濃縮に用いる事ができ

る。

中でも O_2/N_2 分離による空気からの酸素富化空気の製造に対して、本発明の膜は特に有用である。酸素富化空気は医療用や、燃焼用空気として

利用価値の高いものであるが、これらの目的に用いるためには、富化空気の酸素濃度と共に、酸素富化空気の発生速度が高い事が非常に重要である。即ち酸素透過速度の大きな膜が求められる。本発明により得られる不均質膜はこれらの要求に

対し、以下の様な非常に優れた特徴を備えている。即ち①酸素透過係数 $\text{Po}(\text{O}_2)$ 、及び分離係数 $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ に優れた素材を用いる事ができるため高濃度酸素が得られる(例えばポリ-4-メチルベンゼン-1:P(O_2)= 1.3×10^{-3} 、 $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ =3.6)、②気体分離の活性層である非多孔薄

膜の厚さを非常に薄く(例えば約500Å)する事ができ膜表面積当りの透過速度を大きくできる、③膜表面積の大きな、細い中空系膜を形成する事が可能である(例えば中空系の外径30 μm の場合、1 cm^2 当りの表面積= $1 \times 10^4 \text{cm}^2$ となり平膜の約100倍)、④細い中空系に於ても機械的強度が高い。即ち膜にかかる圧力(一次圧)を大きくする事が

できる。⑤製造工程が単純で、生産性が高いため安価である。等である。特に、上記特徴の③～⑤は湿式法、半乾式湿式法に無い特徴であり、透過速度、酸素富化濃度等の総合的な膜性能に於てこれまで知られている、湿式法、半乾式湿式法により製造された不均質膜やその他の複合膜を凌駕する性能を持つ分離膜である事を示すものである。

上記の特徴は、酸素富化膜として使用される場合に止まらず、他の気体の分離等に於ても発揮される事は云うまでもない。

本発明により製造される膜は、その表面への Ni 、 Ag 、 Pd 等の金属の蒸着、ポリヒュルピリジン、ポリエチレンクリコール等の重合体のコーティング、あるいはまたスポンジ層への液状ポリエチレンクリコール等の液体の含浸等の処理を施し、さらに高い分離係数を持つ気体分離膜として用いる事ができる。

次に、本発明を実施例を用いてさらに詳しく説明する。

実施例 1

マルチインデックス(ASTM D1238による)26のポリ-4-メチルベンゼン-1を直径5cmの

フリクションタイプの中空糸紡糸用ノズルを用いて、紡糸温度290°C、引取速度580m/分、ドラフト420で溶融紡糸を行ない、外径53μm、膜厚9.3μmの中空糸を得た。この時、ノズル口下3~33cmの範囲を、温度20°C、周速3m/秒の横風でもって急冷した。得られた中空糸を、温度35°Cにて延伸倍率DR=1.3になるよう、ローラー系を用いて連続的に非晶延伸を行ない、次いで、糸の緊張を解く事無く、190°Cの熱風循環恒温槽中に導入し、5秒間滞留させる事により熱処理を行なつた。熱処理した中空糸は続いて、温度35°C、ローラー間10cmにてDR1.4だけ冷延伸し、その長さを保つたまま190°Cにて3分間熱固定を行なつて、外径46μm、みかけの膜厚8.2μmの中空糸を得た。得られた中空糸は、白色化しており、細孔の生成が推定されたが、走査型電子顕微鏡(SEM)による中空糸の内、外表面の観察では30Å以上の細孔はほとんど観察されなかつた。この中空糸にイオンエッチング処理を施こして、表面をSEM観察したところ、平均孔径約0.3μmの細孔が高密度に存在する事が認められた。製造した中空糸の酸素および窒素の透過係数を測定した。測定は、1.0 kg/cm²の圧力で、中空糸内部を加圧し、外側へ透過して来るガスの流量を測定する事により行なつた。膜厚および膜面積、中空糸の断面写真から求めた。結果は、みかけの酸素透過係数 $P(O_2) = 8.2 \times 10^{-11} (\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg})$ 、みかけの窒素透過係数 $P(N_2) = 2.3 \times 10^{-10}$ 分離係数 $\alpha = 3.5$ であつた。非多孔均質膜の値、 $P_o(O_2) = 1.34 \times 10^{-10}$ 、 $P_o(N_2) = 3.7 \times 10^{-10}$ 、 $\alpha = 3.6$ と比較すると分離係数はほとんど低下せずに酸素透過速度は61倍も向上している。これらの値を用い、非多孔層が膜の両面に形成されていて、非多孔層膜部分の有効面積(薄層が細孔の上に形成された部分の割合)を50%と仮定すると、非多孔層の厚さは約340Åであると計算される。

比較例 1

本例では、溶融・延伸法による既知の方法によつて製造された、連通孔の多孔質膜は酸素分離能を有しない事を示す。紡糸工程に続く非晶延伸を全く行なわない事、熱処理条件が200°C、30分である事、および熱固定条件が200°C、30分である事以外は実施例1と同様の方法によつて得た中空糸は外径53μm、膜厚9.3μmで、白色を呈してい

た。SEMによる表面の観察では、内・外表面に高密度に生成した孔径約0.8μmの細孔が見られ、気体透過試験の結果は $P(O_2) = 1.6 \times 10^{-10}$ 、 $P(N_2) = 1.7 \times 10^{-10}$ (単位は実施例1に同じ)、 $\alpha = 0.93$ であつた。酸素の透過速度は非多孔均質膜の約12万倍にも上るか、分離係数はクヌーセン流れによる酸素/窒素分離係数の理論値0.935と実験誤差内で一致し、酸素富化能を全く持つていない事が判る。またこの例から、不均質膜において僅かのピンホール(連通細孔)の存在により、気体分離能が大幅に低下する事が推察される。

比較例 2

本例では、溶融・延伸法による、既知の方法によつて製造された連通孔の多孔質膜において、小さな気体透過速度を示す膜の場合にもやはり酸素/窒素分離能を示さない事を述べる。紡糸工程において、引取速度170m/分、ドラフト120である事以外は比較例1と同様の方法によつて得た中空糸は白色を呈しており、断面形状は外径105μm、膜厚16μmであつた。SEMで内・外表面を観察すると孔径約1μmの細孔が約10⁷個/cm²の低い密度で存在する事が観察された。この膜のみかけの酸素透過係数は $P(O_2) = 2.4 \times 10^{-7}$ と非多孔均質膜の約180倍程度であり、本発明の不均質膜と同程度の値であるが、酸素/窒素の分離係数は $\alpha = 0.94$ と、実験誤差内でクヌーセン流れによる分離係数と一致し、本発明の不均質膜とは全く異なるものである事を示している。

実施例 2

冷延伸倍率が1.2である事、および冷延伸に引続いて、180°Cにて、DR1.5(冷延伸と合わせると80%延伸)の熱延伸を行なう事以外は実施例1と同じ方法で製造した中空糸膜は $P(O_2) = 2.2 \times 10^{-7}$ 、 $\alpha(O_2/N_2) = 1.7$ の透気性能を有していた。この値を用いて、実施例1と同じ仮定の基に非多孔層膜厚の厚さを計算すると、約230Åと非常に薄いものである事が判る。この中空糸膜をSEMにて観察したところ、内・外表面共に長径約0.7μm、短径約0.2μmの細孔が約10⁷個/cm²の密度で存在する事が観察された。比較例2に示した連通孔多孔質膜と同程度の密度で、表面に細孔が開いているにもかかわらず、比較例2と異なり、酸素/窒素の分離能を有する事から、表面に観察される細孔の大部分は反対側表面にまで貫通して

いない、所謂半通孔である事がわかる。

実施例 3

紡糸工程において、引取速度120m/分、ドラフト30である事、冷却範囲がノズル口下1~31cmである事、および非晶延伸倍率が1.1、1.5、2.0、および3.5ある事、以外は実施例1と同じ方法により中空糸膜を製造した。得られた中空糸の断面寸法および気体透過試験の結果を第1表にまとめた。実施例3-3で得た膜をSEM観察したところ、

ろ、中空糸の外表面にはほとんど細孔は見られないが、内表面には直径約0.2 μ mの細孔が認められた。第1表より、非常に低いドラフトの紡糸条件であっても、適当な延伸倍率の非晶延伸を行なう事によつて、十分な透過速度と分離能を持つた不均質膜を製造できる事が判る。さらに、非晶延伸倍率が過小では連通多孔質膜となる事、非晶延伸倍率が過大であれば内部の多孔質層が形成されない事が読みとれる。

第 1 表

番 号	非晶延伸倍率 (-)	外 径 (μ m)	膜 厚 (μ m)	分離係数(注1) (-)	透過倍率(注2) (-)
実施例3-1	1.1	225	26	0.94	95
// 3-2	1.5	190	33	1.3	20
// 3-3	2.0	165	19	3.5	19
// 3-4	3.5	125	14	3.6	1.1
均質膜(注3)	—	—	—	3.6	(基準)

注1: $P(O_2)/P(N_2)$

注2: $P(O_2)/Po(O_2)$

注3: 非多孔均質膜。 $Po(O_2) = 1.34 \times 10^{-8} (cm^3(STP) \cdot cm / cm^2 \cdot sec \cdot cmHg)$

実施例 4

紡糸工程において、紡出糸の冷却条件を、全く冷却操作を行なわない(実施例4-1)か、ノズル口下3~8cmの範囲を風速1m/秒で弱く冷却する(実施例4-2)以外は実施例1と全く同じ×

操作によつて中空糸膜を製造した。得られた膜の断面寸法および気体透過試験結果を実施例1と共に第2表に示す。冷却条件は急冷が好ましいが、冷却操作を行なわなくても、分離能を有する膜が得られる事が判る。

第 2 表

番 号	冷却条件 (注1)	外 径 (μ m)	膜 厚 (μ m)	分離係数 $\alpha(O_2/N_2)$ (-)	透過係数 $P(O_2)$ (注2)
実施例1	強	46	8.2	3.5	8.2×10^{-8}
実施例4-1	弱	44	8.8	1.5	1.6×10^{-7}
// 4-2	無	42	9.5	1.2	2.3×10^{-7}

注1: 実施例説明文に詳細を記載

注2: みかけの酸素透過係数

単位は $cm^3(STP) \cdot cm / cm^2 \cdot sec \cdot cmHg$

非多孔均質膜: $Po(O_2) = 1.34 \times 10^{-8}$

実施例 5

メルトインデックス0.9、密度0.96のポリエチレンを直径5mmのブリッジタイプのスリットダイを用いて、紡糸温度およびドラフトをそれぞれ180℃: Df120、250℃: Df950、320℃: Df5600お

よび320℃: Df950で、いつも急冷条件で紡糸を行なつた。得られた中空糸を20℃にて延伸倍率DR1.1だけ非晶延伸を行なつた後、その長さを保つたまま80℃の熱風恒温槽に通して10秒間滞留させて熱処理を行なつた。続いて20℃において

23

24

DR2.0の冷延伸を行なった後、やはりその長さを保ったまま100℃の熱風恒温槽中に10秒間滞留させて熱固定を行なった。得られた中空糸膜の性状を第3表に示す。熔融成形温度が高すぎると十分*

*な透過速度が得られない事、および熔融温度が高い場合には、ドラフトも大きくする事が好ましい事が判る。

第 3 表

番 号	温 度 (℃)	ドラフト (—)	外 径 (μm)	膜 厚 (μm)	分離係数 $\alpha(O_2/N_2)$ (—)	透過係数 (注1) (—)
実施例 5-1	180	120	110	16	1.2	3.8×10^{-9}
5-2	250	950	35	6.6	2.4	1.7×10^{-9}
5-3	320	5600	14	2.9	3.2	6.0×10^{-10}
5-4	320	950	33	7.4	3.2	1.5×10^{-10}
均質膜(注2)	—	—	—	—	3.2	1.0×10^{-10}

注1：みかけの酸素透過係数 $P(O_2)$

注2：同一素材の非多孔均質膜

実施例 6

メルトインデックス3.5、密度0.91のポリプロピレンを温度240℃にて、巾20cmのTダイより溶融押出し、スリット出口から5cmの位置をエアナイフを用いて急冷し、引取速度15m/min、ドラフト140で巻取る事により、厚さ25μmのフィルムを得た。このフィルムを35℃にて、連続的にDR1.5だけ非晶延伸し、緊張を保ったまま100℃の熱ロールに接触させると同時に同温度の熱風恒温槽中に10秒間通して熱処理した後、23℃；DR1.4の条件で冷延伸を行ない、その長さを変化させずに120℃の熱風恒温槽中に10秒間滞留させて熱固定を行なった。得られたフィルムは、みかけの酸素透過係数 $P(O_2)=9.6 \times 10^{-9}$ 、分離係数 $\alpha(O_2/N_2)=1.6$ なる透過性能を有していた。これは、同一素材の均質膜の値 $Po(O_2)=1.0 \times 10^{-10}$ 、 $\alpha=3.0$ と比較すると、透過速度が96倍にも向上した不均質膜が得られることがわかる。

実施例 7

メルトインデックス0.8、密度0.91のポリプロピレンを温度240℃にて、直径4インチの円環状ダイから溶融押出し、押出された管状溶融フィルムを円環状ダイの内周から吹出した空気によって直径を1.2倍に広げると同時に、ダイの内及び外周から吹出した空気により、フィルムを冷却固化させる。押出した管状フィルムを、ローラーによってつぶしつつドラフト150で引取り、二枚重ねになった、各々の厚さ28μmのフィルムを得た。このフィルムを二枚重ねのまま実施例6と同じ条件で非晶延伸、熱処理、冷延伸および熱固定する事によって厚さ25μmの白色フィルムを得た。このフィルムの透気性能は $P(O_2)=1.1 \times 10^{-8}$ (均質膜の110倍)、 $\alpha(O_2/N_2)=1.3$ であり、気体分離能を持つ不均質膜が形成されることが判る。また、このフィルムをSEMで観測すると、二枚重ねで処理した外側にあたる表面には、内側にあたる表面に比べて、約5倍の密度の細孔が認められた。